

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302475

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

(21)Application number : 05-107639

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.04.1993

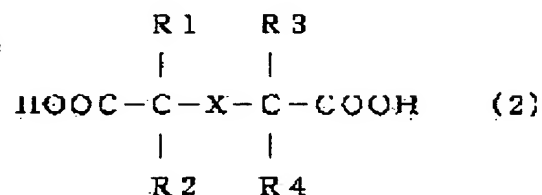
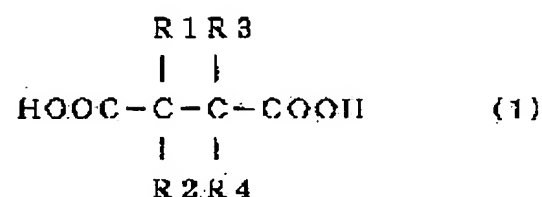
(72)Inventor : KISHI TAKAAKI

(54) ELECTROLYTE FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrolytic solution in which a drop in specific conductivity at high temperatures is small, whose formation property is good and whose sparking voltage and specific conductivity are both high by a method wherein a tertiary polycarboxylic acid and a tertiary monocarboxylic acid as two kinds are dissolved in a solvent which contains ethylene glycol.

CONSTITUTION: A tertiary polycarboxylic acid A which is provided with two or more tertiary carboxylic groups and/or its salt and a tertiary monocarboxylic acid B and/or its salt are dissolved in a solvent which contains ethylene glycol. The tertiary polycarboxylic acid A is an 8-20C tertiary dicarboxylic acid which is expressed by Formulae (1), (2) (where R1, R2, R3, R4 and X represent straight-chain or branched hydrocarbon groups and may represent a ring-shaped structure in which two or more of them are bonded). Then, the ratio of the molar concentration of the carboxylic groups for the tertiary polycarboxylic acid A to the molar concentration of a carboxylic group for the tertiary monocarboxylic acid B is set within a range of 80:20 to 30:70.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-302475

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月28日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/02

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

9375-5E

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-107639

(22)出願日 平成 5 年(1993) 4 月 9 日

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の 1

(72)発明者 紀氏 隆明

京都市東山区一橋野本町11番地の 1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ駆動用電解液

(57)【要約】

【目的】 高温中で使用した場合における電解液の比電導度低下が小さく、かつ化成性も良好で、火花電圧、比電導度がともに高い電解コンデンサ駆動用電解液を用いることにより、長寿命で信頼性の高い中高圧級電解コンデンサを提供することを目的とする。

【構成】 エチレングリコールに、2，2，6，6-テトラメチルピメリン酸のアンモニウム塩と、2，2-ジメチルプロパン酸のアンモニウム塩とを溶解させたことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサ。

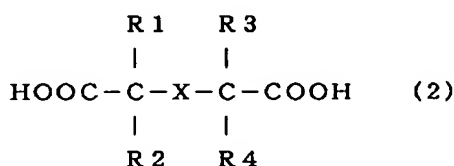
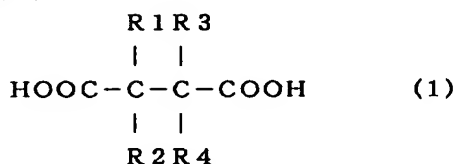
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレングリコールを含む溶媒に、3級カルボキシル基を2つ以上有する3級ポリカルボン酸(A)および/またはその塩と、3級モノカルボン酸(B)および/またはその塩を溶解したことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液。

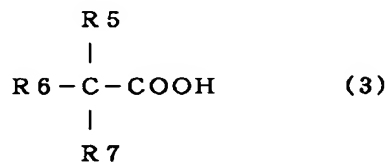
【請求項2】 3級ポリカルボン酸(A)が3級ジカル*

一般式



(両式中R1、R2、R3、R4、Xは直鎖または分枝の炭化水素基を表し、これらのうちいずれか2つ以上が結合して環状構造を形成してもよい。)

【請求項4】 3級モノカルボン酸(B)が、一般式 ※



(式中R5、R6、R7は直鎖または分枝の炭化水素基を表し、これらのうちいずれか2つ以上が結合して環状構造を形成してもよい。)

【請求項5】 3級ポリカルボン酸(A)のカルボキシル基のモル濃度と3級モノカルボン酸(B)のカルボキシル基のモル濃度の比が(80:20)～(30:70)の範囲である請求項1～4いずれか記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、特に中高圧級の電解液としてはエチレングリコール-ほう酸系のものが用いられているが、この種の電解液はエチレングリコールとほう酸のエステル化により水が生成するため100℃以上では蒸気圧が高く、また電極であるアルミニウムと反応しやすく高温での使用に適さなかった。このような欠点を改良するため溶質として、アゼライン酸、1,6-デカンジカルボン酸(特開昭56-108229号公報)、第2級および/または第3級のカルボキシル基を合計で2個以上有する分子量260以上のポリカルボン酸の塩(特開

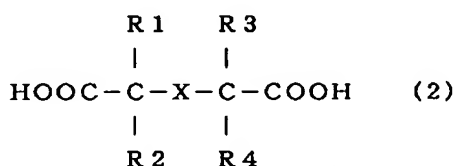
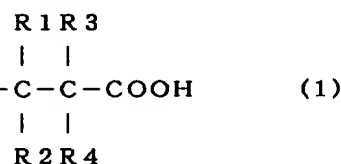
2

* ポン酸である請求項1に記載の電解液。

【請求項3】 3級ポリカルボン酸(A)が一般式

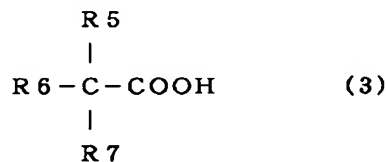
(1) および/または一般式(2)で表される総炭素数8～20の3級ジカルボン酸である請求項1または2に記載の電解液。

一般式



※(3)で表される総炭素数5～20の3級モノカルボン酸である請求項1～3いずれか記載の電解液。

一般式



平1-103821号公報)、第3級ジカルボン酸(特開平4-273421号公報)、第3級モノカルボン酸(特開昭61-116815号公報)等を用いる電解液が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アゼライン酸や1,6-デカンジカルボン酸等の1級カルボキシル基を有するカルボン酸を用いた電解液では、1級カルボン酸が高温でエチレングリコールとエステル化反応しやすく、高温での比電導度低下が大きい。この欠点を改良するためエステル化しにくい3級カルボン酸を用いる試みがなされている。しかしながら、一種の3級カルボン酸のみでは火花電圧、比電導度、化成性のいずれかに問題がある。すなわち3級ポリカルボン酸は、火花電圧、化成性は良好であるが、比電導度が不十分である。また、分子量の小さな3級ポリカルボン酸を使用して高比電導度を得ようとするれば、それに相反して火花電圧が低くなる。また、安息香酸等の高比電導度を示す酸を添加した場合も火花電圧が低くなる。このため火花電圧と比電導度がともに高い電解液を得ることができない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、高温での比電導度低下が小さく、かつ

化成性も良好で、火花電圧と比電導度がともに高い電解液を得るため鋭意検討した結果、3級ポリカルボン酸と3級モノカルボン酸を混合した電解液が、高温での比電導度低下が小さく、火花電圧と比電導度がともに高いことを見いだして本発明に到達した。すなわち本発明は、エチレングリコールを含む溶媒に、3級カルボキシル基を2つ以上有する3級ポリカルボン酸(A)および/またはその塩と、3級モノカルボン酸(B)および/またはその塩を溶解したことを特徴とする電解コンデンサ駆動用電解液およびそれを用いた電解コンデンサである。

【0005】

【作用】本発明の電解液はエチレングリコールを含む溶媒に、3級ポリカルボン酸(A)と3級モノカルボン酸(B)の2種類を溶解させたことを特徴とする。3級カルボン酸は高温での比電導度低下が小さい。しかし、3級ポリカルボン酸(A)は火花電圧、化成性が良好であるが比電導度が低い。また、3級モノカルボン酸(B)は比電導度、火花電圧を向上させる機能を持つが化成性が悪い。この様な、機能の異なる2種類のカルボン酸を混合して用いることにより、高温での比電導度低下が小

一般式

(両式中R1、R2、R3、R4、Xは直鎖または分枝の炭化水素基を表し、これらのうちいずれか2つ以上が結合して環状構造を形成してもよい。)

【0009】一般式(1)および一般式(2)におけるR1、R2、R3、R4としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル等のアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル、ベンジル等のアリール基等が挙げられる。また、不飽和結合やヘテロ原子を含む置換基またはR1、R2、R3、R4のいずれか2つ以上が結合して環状構造を形成しているものが挙げられる。Xとしてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルキレン基、(置換)シクロヘキシレン基、(置換)フェニレン基等が挙げられる。

【0010】一般式(2)および一般式(3)で表される3級ジカルボン酸の具体例としては2, 2, 3, 3-テトラメチルコハク酸、2, 2, 4, 4-テトラメチル

* 電解液を得ることができる。

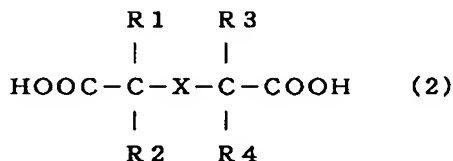
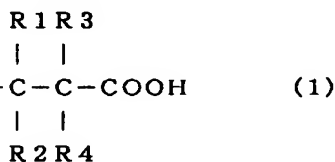
【0006】また、3級ポリカルボン酸(A)と3級モノカルボン酸(B)を一定範囲の混合比、すなわち3級ポリカルボン酸(A)のカルボキシル基のモル濃度と3級モノカルボン酸(B)のカルボキシル基のモル濃度の比が(80:20)~(30:70)の範囲で混合して用いることで、火花電圧が高く、かつ化成性の良好な電解液を得られる。これにより、本発明の電解液を用いた電解コンデンサは、従来のものと比較して高温長寿命かつ信頼性の高いものとなる。

【0007】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本発明において使用する3級ポリカルボン酸(A)としては3級ジカルボン酸、3価以上の3級ポリカルボン酸およびそれらの混合物が挙げられる。

【0008】これらの3級ポリカルボン酸(A)のうち、比電導度と火花電圧のバランスが良い点で3級ジカルボン酸が好ましい。3級ジカルボン酸としては一般式(1)および一般式(2)で表される総炭素数8~20の3級ジカルボン酸が挙げられる。

一般式



酸、2, 2, 6, 6-テトラメチルピメリン酸、2, 2, 7, 7-テトラメチルスベリン酸、2, 2, 8, 8-テトラメチルアゼライン酸、2, 2, 9, 9-テトラメチルセバシン酸、2, 2, 3, 3-テトラエチルコハク酸、2, 2, 5, 5-テトラエチルアジピン酸、2, 2, 9, 9-テトラエチルセバシン酸、2, 2, 5, 5-テトラプロピルアジピン酸、2, 2, 9, 9-テトラブチルセバシン酸、2, 2, 5-トリメチル-5-エチルアジピン酸、2, 2, 8-トリエチル-8-ブチルアゼライン酸、2, 8-ジメチル-2, 8-ジエチルアゼライン酸、2-メチル-2-エチル-5-プロピル-5-ブチルアジピン酸、2, 2-テトラメチレン-4, 4-テトラメチレングルタル酸、2, 2-テトラメチレン-5, 5-テトラメチレンアジピン酸、2, 2-テトラメチレン-9, 9-テトラメチレンセバシン酸、2, 2-テトラメチレン-4, 4-ペンタメチレングルタル酸、2, 2-テトラメチレン-6, 6-テトラメチレンピメリン酸、2, 2-テトラメチレン-7, 7-ペンタ

メチレンスベリン酸、2, 2-テトラメチレン-8, 8-ペンタメチレンアゼライン酸、2, 2-テトラメチレン-9, 9-ペンタメチレンセバシン酸、2, 2-ペンタメチレン-4, 4-ペンタメチレングルタル酸、2, 2-ペンタメチレン-9, 9-ペンタメチレンセバシン酸等が挙げられる。これらのうち総炭素数10~20の*

(式中R 5、R 6、R 7は直鎖または分枝の炭化水素基を表し、これらのうちいずれか2つ以上が結合して環状構造を形成してもよい。)

【0012】一般式(3)におけるR 5、R 6、R 7としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル等のアルキル基、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、フェニル、ベンジル等のアリール基等が挙げられる。また、不飽和結合やヘテロ原子を含む置換基またはR 5、R 6およびR 7がそれぞれ結合して環状構造を形成しているものが挙げられる。

【0013】一般式(3)で表される3級モノカルボン酸の具体例としては2, 2-ジメチルプロパン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2, 2-ジメチルペンタン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2, 2-ジメチルノナン酸、2, 2-ジメチルデカン酸、2, 2-ジメチルウンデカン酸、2, 2-ジメチルドデカン酸、2-メチル-2-エチルブタン酸、2-メチル-2-エチルペンタン酸、2-メチル-2-エチルヘキサン酸、2-メチル-2-エチルヘプタン酸、2-メチル-2-エチルオクタン酸、2-メチル-2-エチルノナン酸、2-メチル-2-エチルデカン酸、2-メチル-2-エチルウンデカン酸、2-メチル-2-プロピルペンタン酸、2-メチル-2-プロピルヘキサン酸、2-メチル-2-プロピルヘプタン酸、2-メチル-2-プロピルオクタン酸、2-メチル-2-プロピルノナン酸、2-メチル-2-プロピルデカン酸、2, 2-ジイソプロピルプロパン酸、2-メチル-2-ブチルヘキサン酸、2-メチル-2-ブチルヘプタン酸、2-メチル-2-ブチルオクタン酸、2-メチル-2-ブチルノナン酸、2, 2-ジメチルシクロペンチル酢酸、2-メチル-2-エチルシクロペンチル酢酸、2, 2-ジメチルシクロヘキシル酢酸、2, 2, 3, 3-テトラメチルブタン酸、2, 2, 4, 4-テトラメチルペンタン酸、1-メチルシクロブタンカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、1-メチルシクロヘプタンカルボン酸、1-メチルシクロオクタンカルボン酸、1-メチルシクロノナンカルボン酸、1

*ものが比電導度と火花電圧のバランスが良い点で好ましい。

【0011】本発明において使用する3級モノカルボン酸としては一般式(3)で表される総炭素数5~20の3級モノカルボン酸が挙げられる。

一般式

R 5

|

R 6-C-COOH (3)

|

R 7

1-メチルシクロデカンカルボン酸、1-メチルシクロウンデカンカルボン酸、1-メチルシクロドデカンカルボン酸、1-エチルシクロヘキサンカルボン酸、1-エチルシクロヘプタンカルボン酸、1-エチルシクロオクタンカルボン酸、1-プロピルシクロヘキサンカルボン酸、1-プロピルシクロヘプタンカルボン酸、1-プロピルシクロオクタンカルボン酸、1-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、1-ブチルシクロヘプタンカルボン酸、1-ブチルシクロオクタンカルボン酸、1-ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、1-ペンチルシクロヘプタンカルボン酸、1-ペンチルシクロオクタンカルボン酸、1, 4-ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、1-ベンジルシクロヘキサンカルボン酸等が挙げられる。これらのうち総炭素数5~13のものが比電導度が高い点で好ましい。

【0014】3級ポリカルボン酸(A)と3級モノカルボン酸(B)の混合比は、カルボキシル基のモル濃度の比が、通常(80:20)~(30:70)、好ましくは(75:25)~(45:55)である。3級モノカルボン酸(B)のカルボキシル基のモル濃度の比が20未満では火花電圧の改善が不十分であり、70を超える場合は化成性が不十分となる。火花電圧の改善がなされ、かつ化成性も良好である範囲として20~70が好ましい。

【0015】3級ポリカルボン酸(A)、3級モノカルボン酸(B)の分子量は希望の火花電圧、比電導度に対応して適切な範囲のものを使用することが出来るが、400Vを超える火花電圧で、かつ比電導度も高い中高圧級に適した電解液を得る上で、3級ポリカルボン酸(A)、3級モノカルボン酸(B)ともに分子量102~500のものが好ましい。分子量が500を超えるものは、比電導度が低くなる。火花電圧と比電導度のバランスがよい点で、分子量102から300の範囲のものがさらに好ましい。

【0016】3級ポリカルボン酸(A)および3級モノカルボン酸(B)の塩としてはアンモニウム塩、アミン塩および4級アンモニウム塩が挙げられる。アミン塩を構成するアミンとしては1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメ

チルアミン、ジエチルアミン等)、3級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン-7等)が挙げられる。これらのうちで好ましいものはアンモニウム塩およびアミン塩であり、特に好ましいものはアンモニウム塩である。

【0017】塩を形成するカルボキシル基と塩基のモル比は通常(1:2)~(1:0.5)、好ましくは(1:1.2)~(1:0.8)である。

【0018】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は溶媒としてエチレングリコールとともに他の溶媒を併用できる。併用できる溶媒としては多価アルコール系溶剤(プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、ポリオキシアルキレンポリオール等)、ラクトン系溶剤(γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等)、アミド系溶剤(N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン等)、エーテル系溶剤(メチラール、1,2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等)、ニトリル系溶剤(アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、フラン系溶剤(2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン等)、2-イミダゾリジノン類(1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、ピロリドン類およびこれらの混合物等が挙げられる。溶媒中におけるエチレングリコールの含有量は溶媒の重量に基づいて、通常60重量%以上、好ましくは80重量%以上である。

【0019】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液は必要により、水を含有させることができる。その含有量は電解液の重量に基づいて通常5重量%以下、好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

【0020】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液にお

けるカルボン酸とカルボン酸塩の合計含有量は、電解液の重量に基づいて通常1~70重量%、好ましくは5~40重量%である。

【0021】本発明の電解コンデンサ駆動用電解液には、漏れ電流の低減や水素ガス吸収等の目的で種々の添加剤を添加することができる。添加剤としては、リン酸誘導体、ホウ酸誘導体およびニトロ化合物等を挙げることができる。また、必要に応じ、化成性のさらなる向上や、比電導度の向上の目的で1級カルボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸等を少量混合したり、また3級ポリカルボン酸(A)や3級モノカルボン酸(B)に1級カルボキシル基や芳香族カルボキシル基を有させることもできる。混合できるものとしては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,6-デカンジカルボン酸、安息香酸等が挙げられる。これらの混合量は3級ポリカルボン酸(A)と3級モノカルボン酸(B)の合計量に基づいて、通常5重量%以下である。

【0022】次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。表1は本発明の実施例1~3の電解液および従来例1~2の電解液の30℃における比電導度、火花電圧、および150℃で10時間保持後の比電導度低下率を示したものである。表1において、酸1は2,2,6,6-テトラメチルピメリン酸、酸2は2,2,9,9-テトラメチルアゼライン酸、酸3は2,2-ジメチルプロパン酸、酸4は2,2-ジメチルヘブタン酸である。実施例1~3の2種の酸の混合物は、2種の酸のカルボキシル基のモル濃度の比が(50:50)のものをういた。実施例1~3、従来例1~2ともに塩はアンモニウム塩でアンモニア/カルボキシル基のモル比が0.9のもの、溶媒はエチレングリコール、濃度はカルボキシル基のモル濃度で1.1mol/kgである。

【0023】

【表1】

9		10		
	使用酸	比電導度 (mS/cm)	火花電圧 (V)	比電導度 低下率 (%)
実施例1	酸1と酸3の混合物	2.8	430	12
実施例2	酸1と酸4の混合物	2.4	450	11
実施例3	酸2と酸3の混合物	2.6	460	12
従来例1	酸1	2.1	420	10
従来例2	酸3	3.5	390	28

【0024】表1から明らかなように本発明の実施例1～3の電解液は、従来例1の電解液と比較して比電導度低下率が同等で、比電導度および火花電圧が高く、従来例2の電解液と比較して比電導度は小さいものの、比電導度低下率が小さく火花電圧が高い。すなわち、この3性能から見れば実施例の電解液は最も実用性に富むものである。

【0025】

【発明の効果】以上のように、発明の電解コンデンサ駆動用電解液は、高温での比電導度低下が小さく、かつ火花電圧と比電導度がともに高いため、この電解液を中高圧級電解コンデンサに用いれば、その電解コンデンサの長寿命化、高信頼化が可能となるもので、工業的価値の大なるものである。